

(19)



Europäisches
Patentamt
European
Patent Office
Office européen
des brevets



(11)

EP 2 468 822 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
27.06.2012 Patentblatt 2012/26

(51) Int Cl.:
C09B 33/22 (2006.01)

C09D 11/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: 10196679.4

(22) Anmeldetag: 22.12.2010

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

BA ME(71) Anmelder: **ILFORD Imaging Switzerland GmbH
1723 Marly (CH)**

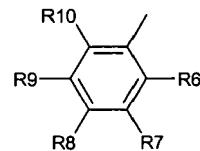
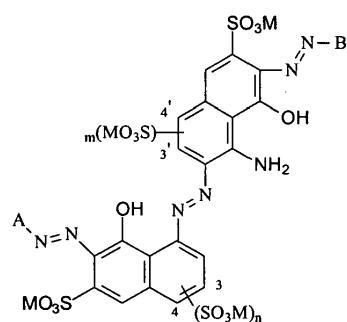
(72) Erfinder:

- **Baettig, Kurt
1724 Le Mouret (CH)**
- **Moigno, Damien
1723 Marly (CH)**

(54) Schwarze Trisazofarbstoffe, ihre Herstellung und Verwendung

(57) Schwarze Trisazofarbstoffe der allgemeinen Formel (IV)

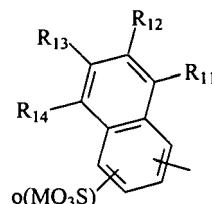
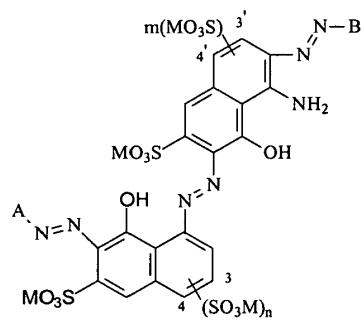
worin
A ein Rest der allgemeinen Formel (VI)



(VI)

oder ein Rest der allgemeinen Formel (VII)

oder der allgemeinen Formel (V)

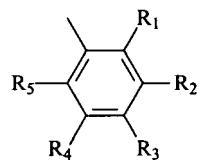


(VII)

ist
und
B ein Rest der allgemeinen Formel (VIII)

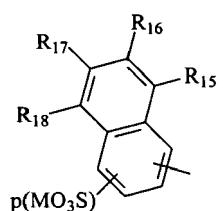
ist

und M, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₁₇, R₁₈, m, n, o und p die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, sind ausgezeichnete Schwarzfarbstoffe zum Färben und Bedrucken von Papier, anderen cellulosehaltigen Materialien und textilen Materialien sowie zur Herstellung von Aufzeichnungsflüssigkeiten für den Tintenstrahldruck und Schreibutensilien.



(VIII)

oder der allgemeinen Formel (IX)



(IX)

Beschreibung**Technisches Gebiet**

5 [0001] Die Erfindung bezieht sich auf neue schwarze Trisazofarbstoffe und ihre Salze, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, ihren Einsatz in Färbe- und Druckverfahren sowie auf Farbstoffpräparationen, die diese Trisazofarbstoffe enthalten, insbesondere wässrige Tinten für den Tintenstrahldruck und Schreibutensilien.

Stand der Technik

10 [0002] Tintenstrahldrucker der neusten Generation müssen aus wirtschaftlichen Gründen immer schneller drucken können. Angepasste Aufzeichnungsmaterialen für solche Drucker enthalten nanoporöse anorganische Verbindungen, beispielsweise Siliziumdioxid, Aluminiumoxid/hydroxid, Aluminiumoxid oder deren Gemische, mit einer modifizierten Oberfläche. Solche Aufzeichnungsmaterialien sind unter dem Begriff "nanoporöse Aufzeichnungsmaterialien" bekannt.

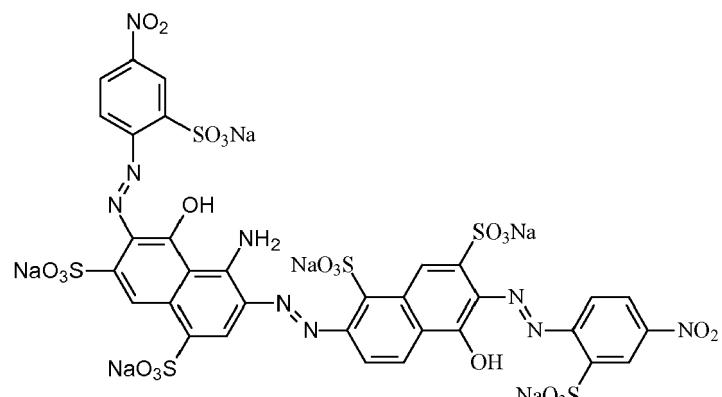
15 Auf diese Aufzeichnungsmaterialien gedruckte Bilder müssen eine gute Haltbarkeit auch unter ungünstigen Bedingungen aufweisen, was nur möglich ist mit einem fein abgestimmten System von Tinten (beziehungsweise den darin enthaltenen Farbstoffen).

20 [0003] Bis jetzt können diese Bilder nicht alle an sie gestellten Anforderungen erfüllen, insbesondere lässt häufig die Wasserfestigkeit, die Lichtbeständigkeit, die Ozonbeständigkeit, der Farbton und die Brillanz der auf diesen Materialien hergestellten Bilder zu wünschen übrig. Es werden deshalb Farbstoffe gesucht, welche die obigen Eigenschaften, besonders in schwarzen Farbtönen, der auf diesen Materialien hergestellten Bilder verbessern.

[0004] Obwohl schon eine ganze Anzahl verschiedener schwarzer Farbstoffe zur Verwendung im Tintenstrahldruck vorgeschlagen worden sind, vermag noch keiner alle an ihn gestellten Anforderungen zu erfüllen.

[0005] Der Trisazofarbstoff der Formel (I)

25



40 (I)

45

wird in der Patentanmeldung WO 2005/054'374 (Beispiel Nr. 5) beschrieben.

[0006] Der Trisazofarbstoff der Formel (II)

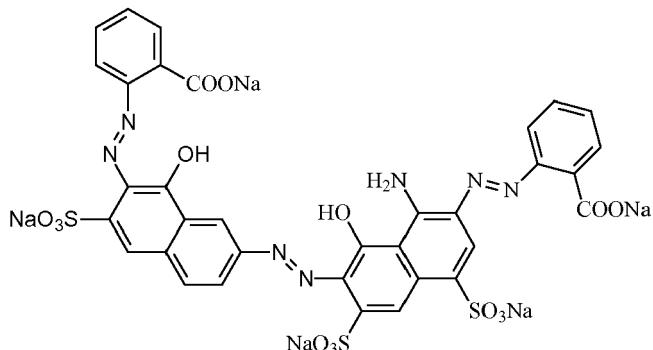
50

55

5

10

15



(II)

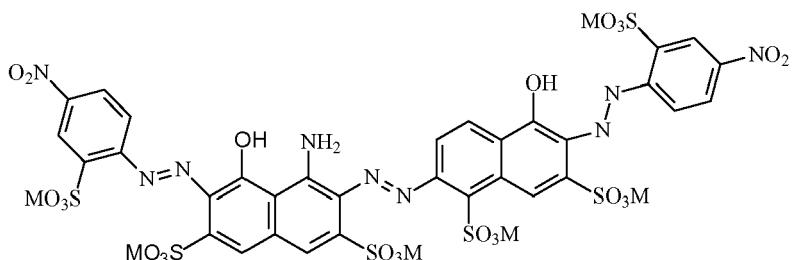
wird in der Patentanmeldung WO 2005/054'374 (Beispiel Nr. 14) beschrieben.

20 [0007] Der Trisazofarbstoff der Formel (III)

25

30

35



(III)

wird in der Patentanmeldung JP 2005/220'211 (Beispiel Nr. 1) beschrieben.

40 [0008] Diese Trisazofarbstoffe des Standes der Technik vermögen in der Praxis im Tintenstrahldruck nicht alle an sie gestellten Anforderungen zu erfüllen, wenn es darum geht, mit ihnen Tinten herzustellen, die auch auf schnelltrocknenden, nanoporösen Aufzeichnungsmaterialien Bilder mit einer guten Haltbarkeit auch unter ungünstigen Bedingungen ergeben. Natürlich müssen sie auch auf allen anderen möglichen Aufzeichnungsmaterialien wie unbeschichtetem oder beschichtetem Papier, beschichtetem oder unbeschichtetem, opakem oder durchsichtigem Kunststoffträger schwarze Bildstellen oder Färbungen mit möglichst neutralem Farbton ($L^*a^*b^*$ -Werte mit möglichst kleinen a^* - und b^* -Werten) ergeben.

45 [0009] Farbstoffe für solche Tinten müssen eine gute Löslichkeit in der mehrheitlich wässrigen Tintenflüssigkeit aufweisen, sie müssen ins Aufnahmematerial eindringen und dürfen keine Aggregation an der Oberfläche des Aufnahmematerials zeigen ("Bronzing"). Sie müssen Bilder mit einer hohen optischen Dichte, einer guten Wasserfestigkeit, einer guten Lichtbeständigkeit, einer guten Ozonbeständigkeit und einer guten Diffusionsfestigkeit auch unter ungünstigen Bedingungen ergeben. Sie müssen in der Tinte stabil sein, auch wenn diese lange Zeit unter ungünstigen Bedingungen gelagert wird.

50 [0010] Verschiedene Zusammensetzungen für Tinten sind vorgeschlagen worden. Typische Tinten enthalten einen oder mehrere Farbstoffe oder Pigmente, Wasser, organische Hilfslösungsmittel und andere Zusätze.

55 [0011] Die Tinten müssen die folgenden Anforderungen erfüllen:

- (1) Die Tinte ergibt Bilder hochstehender Qualität auf allen möglichen Aufnahmematerialien.
- (2) Die Tinte ergibt Bilder mit guter Wasserfestigkeit.
- (3) Die Tinte ergibt Bilder mit guter Lichtbeständigkeit.

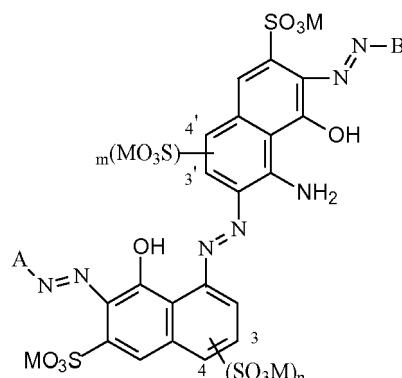
- (4) Die Tinte ergibt Bilder mit guter Ozonbeständigkeit.
 (5) Die Tinte ergibt Bilder mit hervorragender Abriebfestigkeit.
 (6) Die Tinte ergibt Bilder mit hervorragender Lagerbeständigkeit bei hoher Temperatur und Feuchtigkeit.
 (7) Die Tinte verstopft die Tintenstrahldruckerdüsen nicht, auch wenn diese längere Zeit während Druckpausen
 5 nicht abgedeckt sind.
 (8) Die Tinte kann lange Zeit gelagert werden, ohne dass ihre Qualität abnimmt.
 (9) Die Tinte muss ungiftig, unbrennbar und unschädlich sein.

Beschreibung der Erfindung

- [0012] Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer schwarzer Trisazofarbstoffe mit schwarzem, möglichst neutralem Farbton und deren Verwendung in wässrigen Tinten, insbesondere im Tintenstrahldruck und in Schreibutensilien. Im Tintenstrahldruck sind sie besonders vorteilhaft zur Erzeugung von Bildern oder Färbungen auf schnelltrocknenden, nanoporösen Aufzeichnungsmaterialien. Diese neuen, farbstarken schwarzen Trisazofarbstoffe haben eine hohe Löslichkeit in wässrigen Formulierungen, ergeben Bilder oder Färbungen mit allgemein guten Eigenschaften, insbesondere im Tintenstrahldruck, wo sie Bilder mit brillantem Farbton ergeben, die auch bei längerer Lagerung bei hoher Temperatur und Feuchtigkeit nicht oder höchstens in unbedeutendem Ausmass unscharf werden und ebenso lichtecht und ozonbeständig sind.
- [0013] Ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von flüssigen Farbstoffpräparationen, insbesondere von Tinten für den Tintenstrahldruck und für Schreibutensilien, die auf allen möglichen Aufnahmematerialien einen spektral unveränderten Farbtone ergeben.
- [0014] Ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Tinten, die alle vorhin erwähnten Anforderungen erfüllen.
- [0015] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf neue Trisazofarbstoffe der allgemeinen Formel (IV)

25

30



35

40

(IV)

45 und der allgemeinen Formel (V)

50

55

5

10

15

20 worin

25

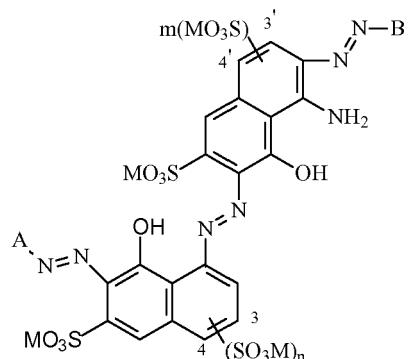
M für ein Wasserstoffatom, ein Metallkation oder ein Ammoniumkation, welches gegebenenfalls eine oder mehrere unsubstituierte oder substituierte Alkylreste oder Hydroxyalkoxylalkylreste mit jeweils 1 bis 18 Kohlenstoffatomen aufweist, steht;

25

m, n unabhängig voneinander den Wert 0 oder 1 annehmen;

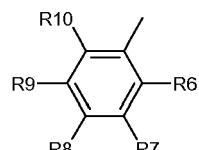
30

35



(V)

A entweder für einen Rest der allgemeinen Formel (VI)



(VI)

40

worin

R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine SO₃M-Gruppe, eine NO₂-Gruppe, eine COOM-Gruppe, eine CN-Gruppe, ein Halogenatom, einen Esterrest, einen Alkylrest oder Alkoxyrest mit je 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für einen unsubstituierten oder substituierten Amidrest oder Sulfonamidrest mit je bis zu 12 Kohlenstoffatomen, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus COOM, OH, OCH₃, NH₂, Cl, COOCH₃ und COOCH₂CH₃ ausgewählt werden, stehen;

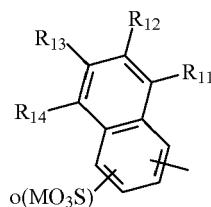
45

oder für einen Rest der allgemeinen Formel (VII)

50

55

5



10

(VII)

15 worin

o den Wert 0 oder 1 annimmt und

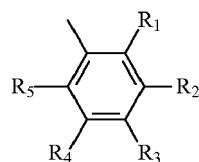
R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine SO₃M-Gruppe, eine NO₂-Gruppe, eine COOM-Gruppe, ein Halogenatom, einen Esterrest, einen Alkoxylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für einen unsubstituierten oder substituierten Amidrest oder Sulfonamid-Rest mit je bis zu 12 Kohlenstoffatomen, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus COOM, OH, OCH₃, NH₂, Cl, COOCH₃ und COOCH₂CH₃ ausgewählt werden, stehen

und

B entweder für einen Rest der allgemeinen Formel (VIII)

25

30



35

(VIII)

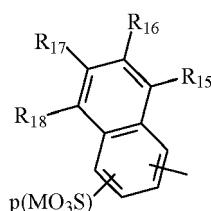
worin

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine SO₃M-Gruppe, eine NO₂-Gruppe, eine COOM-Gruppe, eine CN-Gruppe, ein Halogenatom, einen Esterrest, einen Alkylrest oder Alkoxylrest mit je 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für einen unsubstituierten oder substituierten Amidrest oder Sulfonamidrest mit je bis zu 12 Kohlenstoffatomen, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus COOM, OH, OCH₃, NH₂, Cl, COOCH₃ und COOCH₂CH₃ ausgewählt werden, stehen;

45 oder für einen Rest der allgemeinen Formel (IX)

50

55



(IX)

worin

p den Wert 0 oder 1 annimmt und

- 5 $R_{15}, R_{16}, R_{17}, R_{18}$ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine SO_3M -Gruppe, eine NO_2 -Gruppe, eine $COOM$ -Gruppe, ein Halogenatom, einen Esterrest, einen Alkoxylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für einen unsubstituierten oder substituierten Amidrest oder Sulfonamid-Rest mit je bis zu 12 Kohlenstoffatomen, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus $COOM$, OH , OCH_3 , NH_2 , Cl , $COOCH_3$ und $COOCH_2CH_3$ ausgewählt werden, stehen.

- 10 [0016] Bevorzugt sind Trisazofarbstoffe der allgemeinen Formeln (IV) und (V), bei denen M , o und p die gleiche Bedeutung wie vorhin angegeben haben,

- 15 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine SO_3M -Gruppe, eine NO_2 -Gruppe, eine $COOM$ -Gruppe, eine CN -Gruppe, ein Halogenatom, einen Esterrest, einen Alkylrest oder Alkoxylrest mit je 1 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen;
- 16 $R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}$ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine SO_3M -Gruppe, eine NO_2 -Gruppe, eine $COOM$ -Gruppe, eine CN -Gruppe, ein Halogenatom, einen Esterrest, einen Alkylrest oder Alkoxylrest mit je 1 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen;
- 20 $R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}$ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine SO_3M -Gruppe oder eine $COOM$ -Gruppe stehen;
- 21 $R_{15}, R_{16}, R_{17}, R_{18}$ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine SO_3M -Gruppe oder eine $COOM$ -Gruppe stehen
und
25 m, n je den Wert 1 annehmen.

- 30 [0017] Besonders bevorzugt sind Trisazofarbstoffe der allgemeinen Formeln (IV) und (V), bei denen $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{17}, R_{18}, M, o$ und p die gleiche Bedeutung wie vorhin angegeben haben und

35 die Sulfonsäuregruppen in den Positionen 4 und 4' stehen.

- [0018] Besonders bevorzugt sind Trisazofarbstoffe der allgemeinen Formeln (IV) und (V), in denen A ein Rest der allgemeinen Formel (VI) ist und B ein Rest der allgemeinen Formel (VIII).

- [0019] Ebenfalls bevorzugt sind Trisazofarbstoffe der allgemeinen Formeln (IV) und (V), in denen die Substituenten A und B identisch sind.

- [0020] Bevorzugt werden als Metallkationen die Kationen der Alkalimetalle (Li, Na, K, Rb, Cs), der Erdalkalimetalle (Mg, Ca, Sr, Ba) und das Ammoniumkation, das gegebenenfalls einen oder mehrere Alkylreste mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder mit einer Hydroxylgruppe substituierte Alkylreste mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen aufweist.

- [0021] Spezifische Beispiele von Trisazofarbstoffen der allgemeinen Formel (IV) sind die folgenden, wobei der Substituent M in Tabelle 1 spezifiziert wird.

40

45

50

55

5

10

15

20

25

30

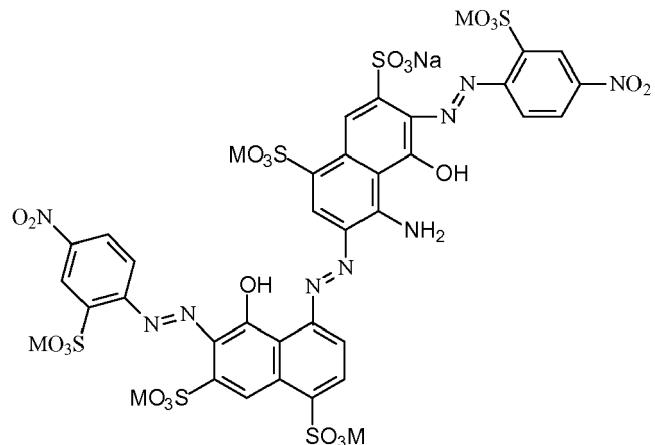
35

40

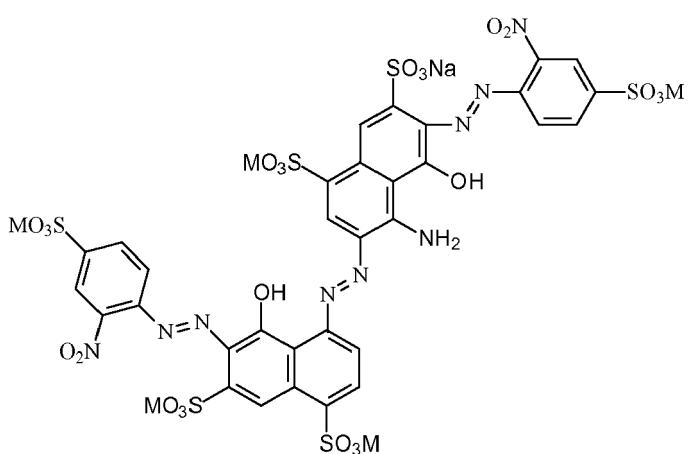
45

50

55

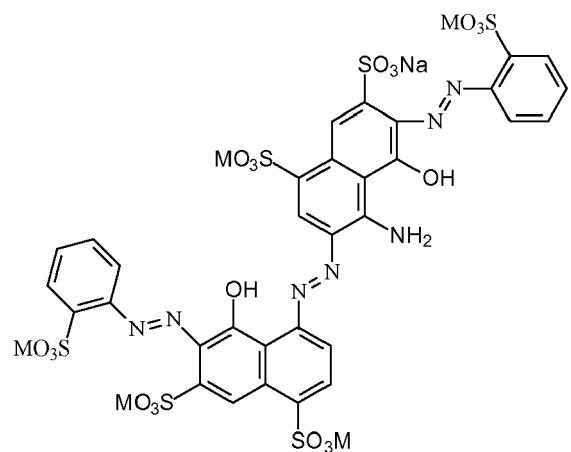


(10)



(11)

5



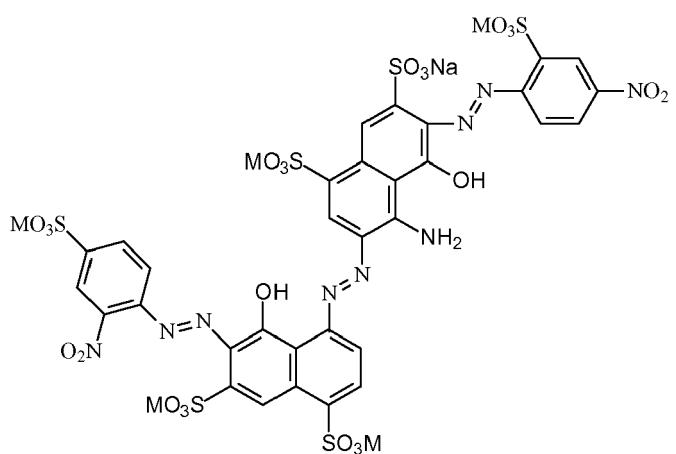
10

15

20

(12)

25



30

35

40

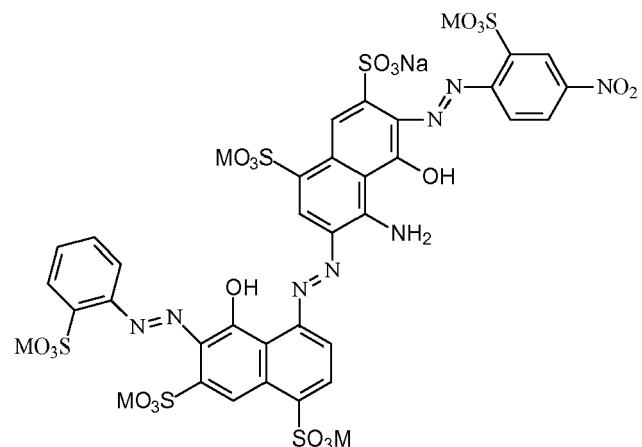
(13)

45

50

55

5



10

15

20

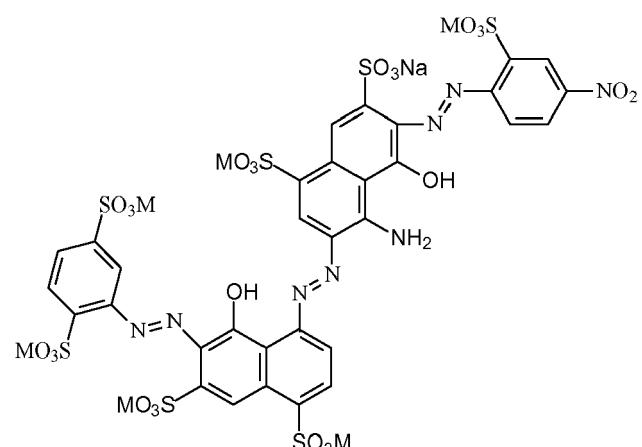
(14)

25

30

35

40



45

50

55

(15)

5

10

15

20

25

30

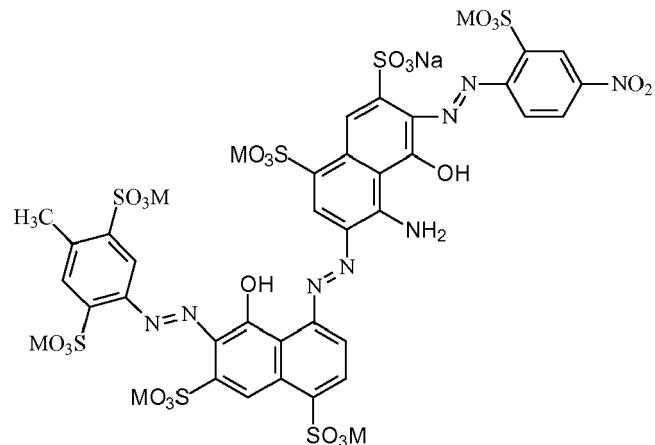
35

40

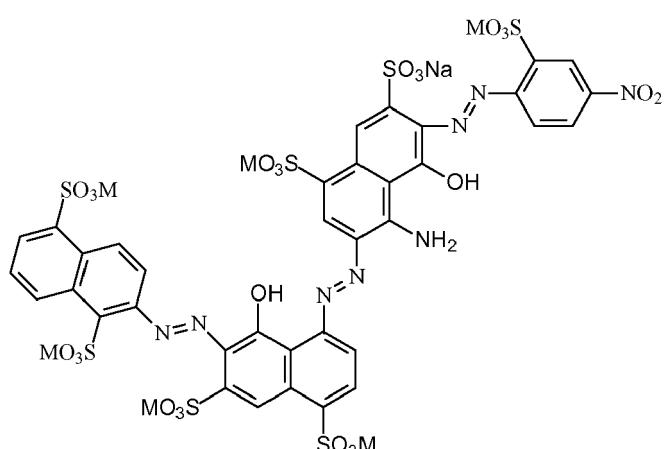
45

50

55

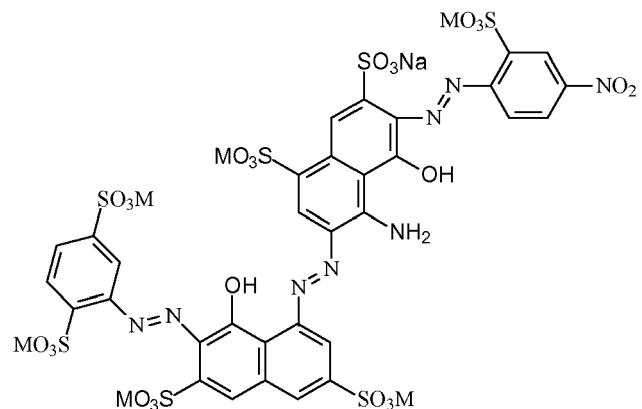


(16)



(17)

5



10

15

20

(18)

25

30

35

40

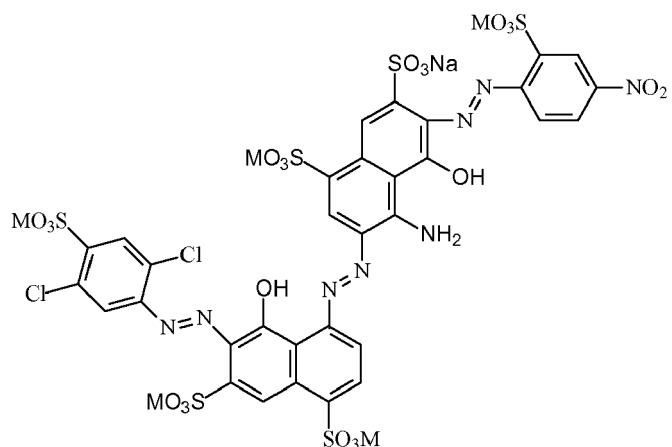
(19)

45

50

55

5



10

15

20

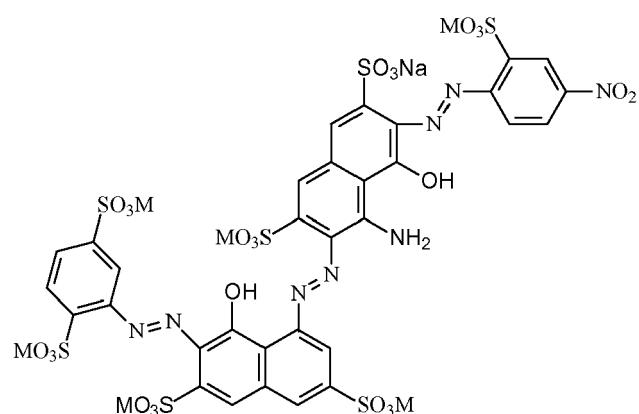
25

(20)

30

35

40



50

55

(21)

45

5

10

15

20

25

30

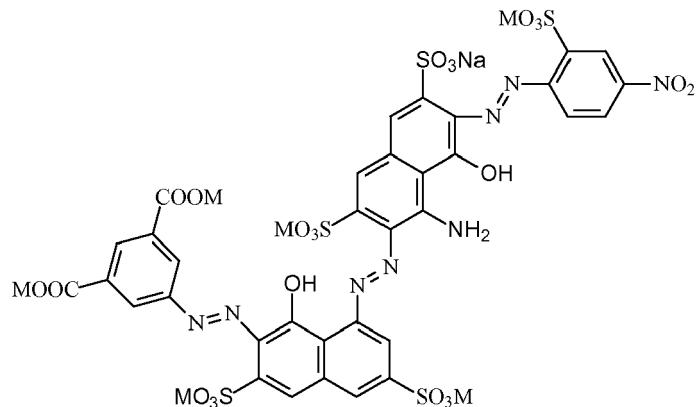
35

40

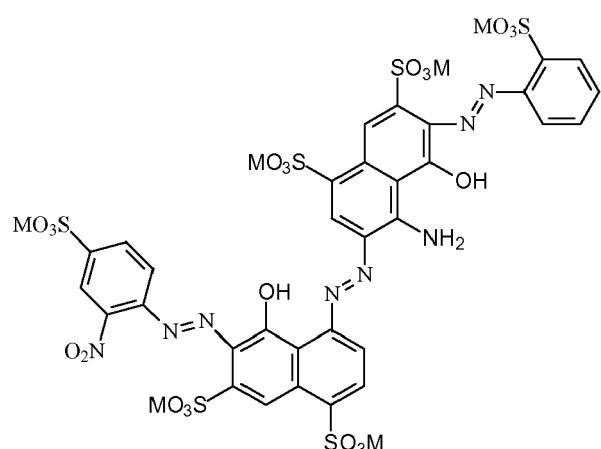
45

50

55

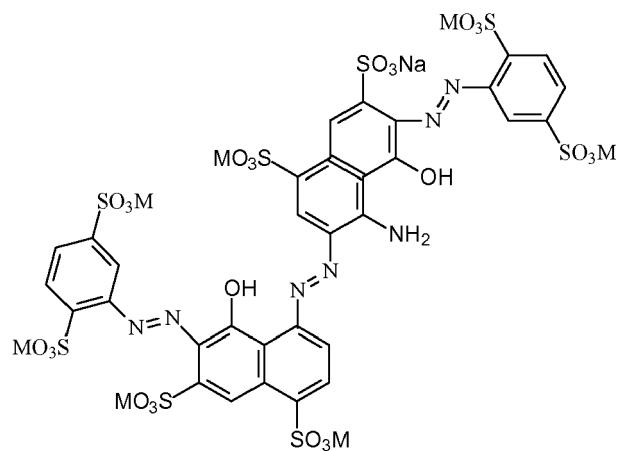


(22)



(23)

5



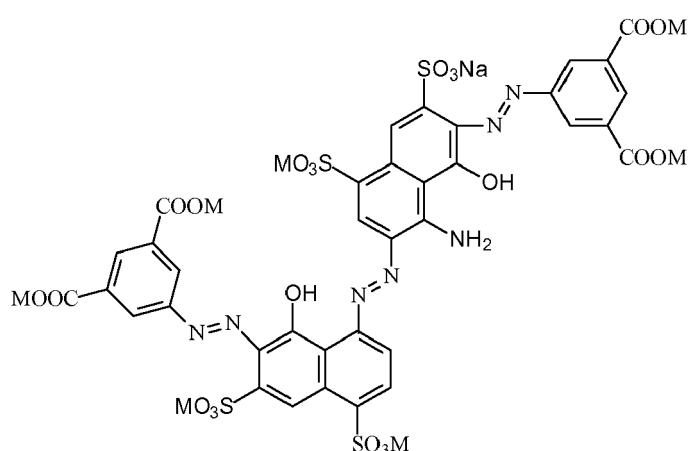
10

15

20

(24)

25



30

35

40

(25)

45

50

55

5

10

15

20

(26)

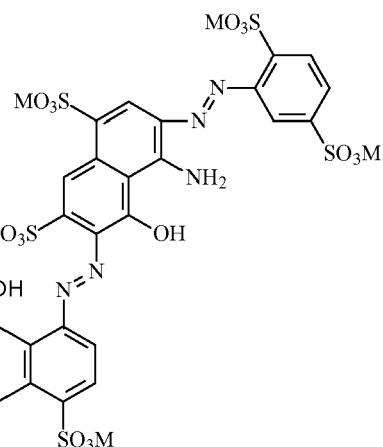
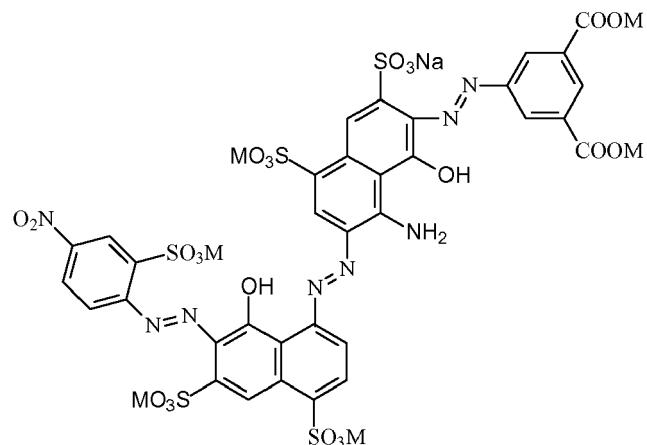
[0022] Spezifische Beispiele von Trisazofarbstoffen der allgemeinen Formel (IV) sind die folgenden, wobei der Substituent M in Tabelle 1 spezifiziert wird.

30

35

40

45

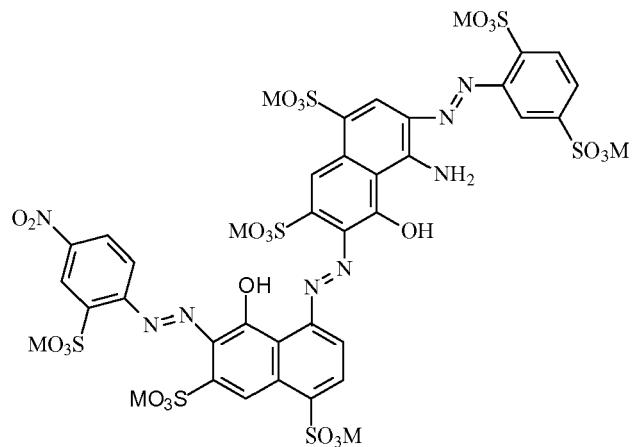


(30)

50

55

5



10

15

20

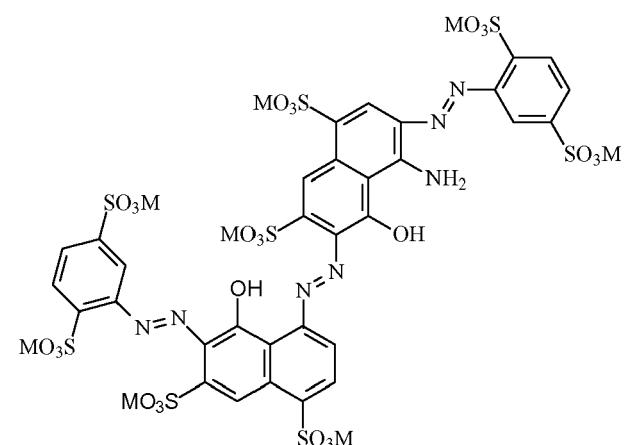
(31)

25

30

35

40

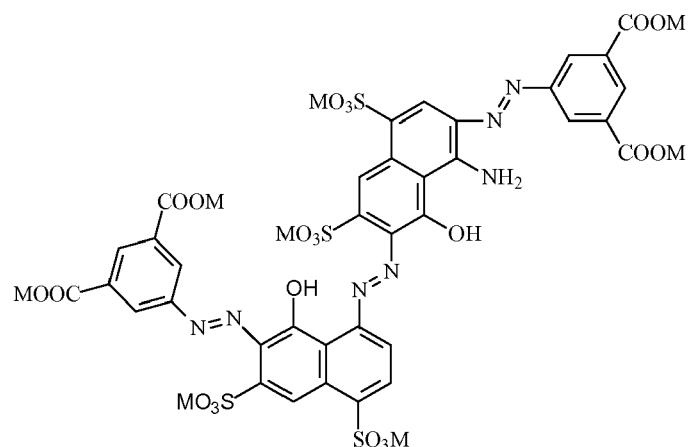


(32)

45

50

55



(33)

20

[0023] Die hergestellten Trisazofarbstoffe der allgemeinen Formel (IV) und (V) sind zusammen mit ihrem Absorptionsmaximum in wässriger Lösung in Tabelle 1 zusammengestellt:

25

Tabelle 1

Farbstoff Nr.	M	λ_{\max} in H ₂ O (nm)
10	Na	499
11	Na	501
12	Na	502
13	K	507
14	Li	505
15	Na	497
16	Na	509
17	Na	509
18	Na	508
19	Na	595
20	Na	507
21	Na	511
22	Na	500

30

35

40

45

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Farbstoff Nr.	M	λ_{\max} in H ₂ O (nm)
23	Na	500
30	Na	509
31	Na	514
32	Na	501
33	K	498

50

55

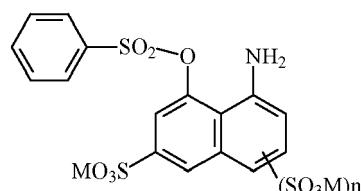
[0024] Die Trisazofarbstoffe der allgemeinen Formeln (IV) und (V) können als freie Säuren oder als anorganische oder organische Salze dieser Säuren vorliegen. Vorzugsweise liegen sie in Form ihrer Alkali- oder Ammoniumsalze vor, wobei das Ammoniumkation substituiert sein kann. Beispiele solcher substituierter Ammoniumkationen sind 2-Hydroxyethylammonium, Bis-(2-hydroxyethyl)-ammonium, Tris-(2-hydroxyethyl)-ammonium, Bis-(2-hydroxyethyl)-methylammonium, Tris-[2-(2-methoxyethoxy)-ethyl]-ammonium, 8-Hydroxy-3,6-dioxaoctylammonium und Tetraalkylammonium wie beispielsweise Tetramethylammonium oder Tetrabutylammonium.

[0025] Weiter betrifft die Erfindung nicht nur reine Trisazofarbstoffe der allgemeinen Formeln (IV) und (V), sondern auch Gemische dieser Trisazofarbstoffe.

[0026] Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Trisazofarbstoffe der Formel (IV), das dadurch gekennzeichnet ist, dass

[0027] ein Amin der allgemeinen Formel (X)

15



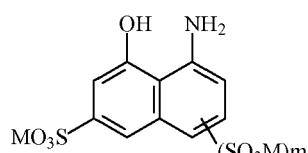
20

(X)

25

worin n und M die gleiche Bedeutung wie vorher angegeben haben, diazotiert und anschliessend mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (XI),

30



35

(XI)

40

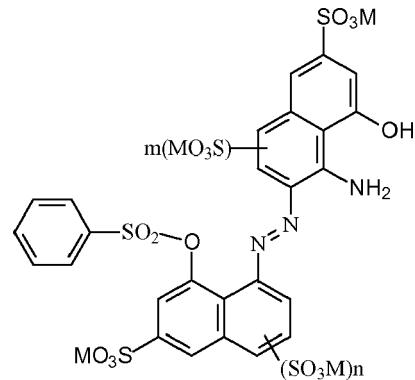
worin m und M die gleiche Bedeutung wie vorher angegeben haben, bei einem sauren pH-Wert zwischen etwa 1.0 und 3.0 gekuppelt wird, dass der intermediäre Farbstoff der allgemeinen Formel (XII) gebildet wird.

45

50

55

5



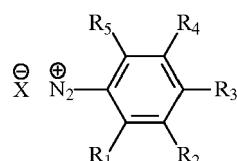
10

(XII)

15

- 20 Der intermediäre Farbstoff der allgemeinen Formel (XII) wird weiter mit einer Diazoverbindung der allgemeinen Formel (XIII)

25

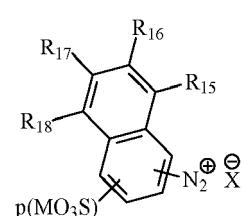


30

(XIII)

- 35 worin R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ die gleiche Bedeutung wie vorher angegeben haben und X das Anion der bei der Diazotierung verwendeten Säure ist, oder der allgemeinen Formel (XIV)

40



45

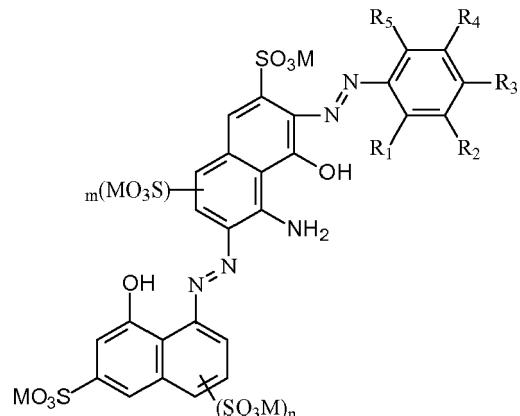
(XIV)

50

worin R₁₅, R₁₆, R₁₇, R₁₈ und p die gleiche Bedeutung wie vorher angegeben haben und X das Anion der bei der Diazotierung verwendeten Säure ist,

- 55 [0028] bei einem leicht basischen pH-Wert zwischen etwa 7.0 und 9.0 gekuppelt und anschliessend basisch hydrolysiert wird,
so dass die intermediären Farbstoffe der allgemeinen Formel (XV)

5



10

15

(XV)

20

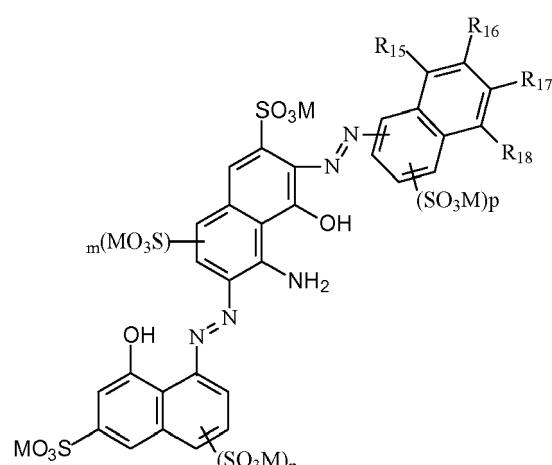
oder der allgemeinen Formel (XVI)

25

30

35

40



(XVI)

45

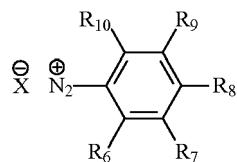
gebildet werden.

[0029] Diese intermediären Farbstoff der allgemeinen Formeln (XV) und (XVI) werden weiter mit einer Diazoverbindung der allgemeinen Formel (XVII)

50

55

5



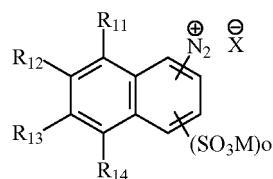
10

(XVII)

worin X , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} die gleiche Bedeutung wie vorher angegeben haben,
oder der allgemeinen Formel (XVIII)

15

20



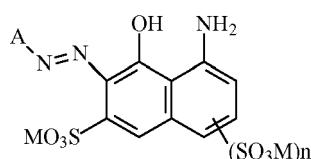
25

(XVIII)

30 worin X , o , R_{11} , R_{12} , R_{13} und R_{14} die gleiche Bedeutung wie vorher angegeben haben,
bei einem etwa neutralen pH-Wert zwischen etwa 5.0 und 9.0 gekuppelt wird, so dass die erfindungsgemässen Farbstoffe
der allgemeinen Formel (IV) gebildet werden.

[0030] Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Trisazofarbstoffe der
allgemeinen Formel (V), das dadurch gekennzeichnet ist, dass
35 ein Amin der allgemeinen Formel (XIX)

40



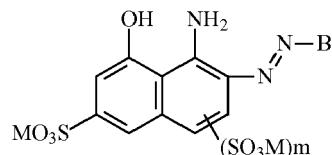
45

(XIX)

50 worin M , A und n die gleiche Bedeutung wie vorher angegeben haben, diazotiert und anschliessend mit einer Verbindung
der allgemeinen Formel (XX)

55

5



10

(XX)

worin M, B und m die gleiche Bedeutung wie vorher angegeben haben, bei einem leicht basischen pH-Wert zwischen etwa 7.0 und 9.0 gekuppelt wird, so dass die erfindungsgemässen Trisazofarbstoffe der allgemeinen Formel (V) gebildet werden.

[0031] Die erfindungsgemässen Trisazofarbstoffe der allgemeinen Formeln (IV) und (V) färben cellulosehaltige Materialien, Papier, Baumwolle und Viskose sowie Leder und Wolle mit guten Nass- und Lichtechniken.

[0032] Die Trisazofarbstoffe können nach allen in der Papier- und Textilindustrie für Substantivfarbstoffe gebräuchlichen Verfahren verwendet werden, insbesondere in der Massen- wie in der Oberflächenbehandlung von Papier für geleierte oder ungeleierte Sorten. Sie können auch in der Garn- und Stückfärberei von Baumwolle, Viskose und Leinen nach dem Ausziehverfahren oder im kontinuierlichen Verfahren angewandt werden.

[0033] Die erfindungsgemässen Trisazofarbstoffe sind besonders geeignet zum Aufzeichnen von Schrift und Bildern auf einem Aufzeichnungsmaterial, beschichtetem oder unbeschichtetem Papier, zum Färben und Bedrucken von natürlichen oder synthetischen Fasermaterialen, nanoporösen Aufzeichnungsmaterialien, Leder und Aluminium.

[0034] Die Erfindung betrifft weiter flüssige Farbstoffpräparationen, die mindestens einen Trisazofarbstoff der allgemeinen Formeln (IV) oder (V) enthalten. Diese Anwendungsform ist insbesondere beim Färben von Papier bevorzugt. Die Herstellung von stabilen, flüssigen, vorzugsweise wässrigen, konzentrierten Färbepräparaten kann auf allgemein bekannte Weise erfolgen, vorteilhaft durch Lösen in geeigneten Lösungsmitteln. Von besonderem Vorteil ist die Herstellungsmöglichkeit solcher stabilen, wässrig-konzentrierten Präparationen im Zuge der Farbstoffsynthese selbst ohne Zwischenisolierung des Farbstoffs, beispielsweise nach einer Entsalzung der Reaktionslösung durch Diafiltration.

[0035] Trisazofarbstoffe oder Mischungen von Trisazofarbstoffen der allgemeinen Formeln (IV) und (V) sind ausgezeichnete Farbstoffe zur Herstellung von Tinten für den Tintenstrahldruck und für Schreibutensilien.

[0036] Die erfindungsgemässen schwarzen Trisazofarbstoffe der allgemeinen Formeln (IV) und (V) sind gut mit anderen Nuancierfarbstoffen, insbesondere solchen, wie sie beispielsweise in den Patentanmeldungen EP 0'755'984, EP 1'219'682, WO 96/24'635 und WO 96/24'636 beschrieben worden sind, kombinierbar, um einen noch neutraleren schwarzen Farbton zu erhalten.

[0037] Eine solche Tinte enthält eine oder mehrere der erfindungsgemässen Trisazofarbstoffe in einem flüssigen wässrigen Lösungsmittel. Die Tinte enthält 0.5 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0.5 bis 8 Gewichtsprozent dieser Trisazofarbstoffe, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte. Das flüssige Lösungsmittel besteht vorzugsweise aus Wasser oder aus einer Mischung von Wasser und mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise im Patent US 4'626'284 und den Patentanmeldungen GB 2'289'473, EP 0'176'195, EP 0'415'581, EP 0'425'150 und EP 0'597'672 beschrieben worden. Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher beschrieben, ohne dass dadurch die beanspruchten Verbindungen in irgendeiner Weise eingeschränkt werden.

45

Beispiele

Beispiel 1

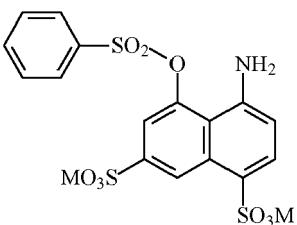
[0038] Der Trisazofarbstoff Nr. 10 wurde folgendermassen hergestellt:

Farbstoff-Diazokomponente:

[0039] Die Verbindung der Formel (XXI)

55

5



10

(XXI)

15

worin M für ein Wasserstoffatom steht, wurde aus 0.5 Mol 1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure und 0.6 Mol Benzolsulfonylchlorid nach dem in der Patentanmeldung EP 1'693'422 im Beispiel 2-1 angegebenen Verfahren hergestellt.

Diazosuspension A

20

[0040] 46 g (0.1 Mol) der Verbindung der Formel (XXI) wurden bei Raumtemperatur in 360 ml Wasser suspendiert, auf eine Temperatur zwischen 0° C und 5° C abgekühlt und bei dieser Temperatur wurde unter Röhren während 10 Minuten 25 ml einer wässrigen Salzsäurelösung (37 %) zugetropft. Dann wurden bei einer Temperatur zwischen 0° C und 10° C 25 ml einer wässrigen Natriumnitritlösung (4N) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde 1 Stunde bei einer Temperatur zwischen 0° C und 5° C nachgerührt. Die im Überschuss vorhandene salpetrige Säure wurde anschliessend durch Reaktion mit Sulfaminsäure entfernt.

25

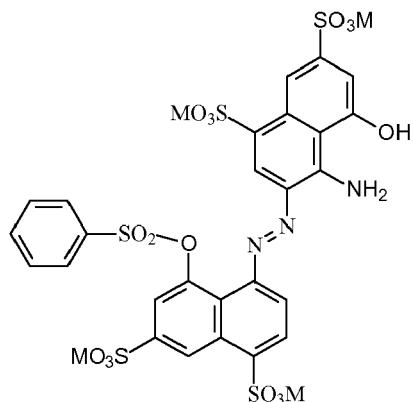
Herstellung des intermediären Farbstoffs der Formel (XXII)

30

[0041] Bei einer Innentemperatur zwischen 5° C und 10° C wurde zur Suspension von 34.7 g (0.1 Mol) 1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure (92 %) in 100 ml Wasser unter Röhren während 30 Minuten die Diazosuspension A zugegeben und der pH-Wert durch gleichzeitiges Zudosieren von Natronlauge (20 %) zwischen 2.0 und 3.0 gehalten. Nach beendeter Zugabe wurde 2 Stunden bei einer Temperatur zwischen 0° C und 5°C weitergerührt.

35

40



45

50

(XXII)

55

Diazosuspension B

[0042] 50.6 g (0.12 Mol) des Natriumsalzes der 2-Amino-5-nitrobenzolsulfonsäure (57 %) wurden in 350 ml Wasser aufgelöst. Die resultierende Lösung wurde auf eine Temperatur zwischen 0° C und 5° C abgekühlt und es wurden 30 ml einer wässrigen Lösung (4 N) von Natriumnitrit zugegeben. Bei einer Temperatur zwischen 0° C und 10°C wurde

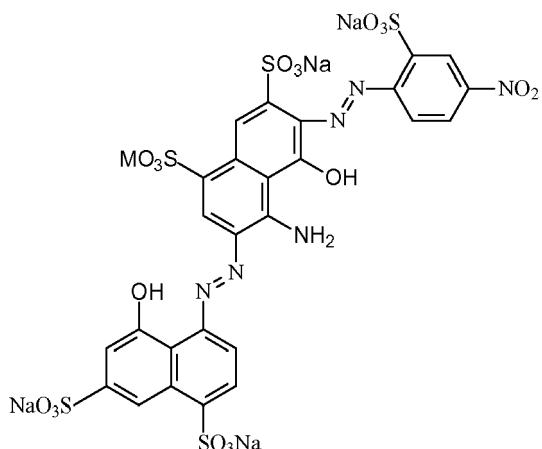
unter Röhren während 10 Minuten 50 ml einer wässrigen Salzsäurelösung (37 %) zugetropft. Dann wurde 1 Stunde bei dieser Temperatur weitergerührt. Die im Überschuss vorhandene salpetrige Säure wurde anschliessend durch Reaktion mit Sulfaminsäure entfernt.

5 Herstellung des Farbstoffs der Formel (XXIII)

[0043] Der intermediäre Farbstoff der Formel (XXII) wurde nicht isoliert und direkt weiter mit der Diazoverbindung B umgesetzt.

10 [0044] Bei einer Innentemperatur zwischen 5 °C und 10 °C wurde zur Suspension des intermediären Farbstoffs der Formel (XXIX) unter Röhren während 30 Minuten die Diazosuspension B zugegeben und der pH-Wert durch Zudosieren von Natronlauge (20 %) zwischen 5.0 und 7.0 gehalten. Nach beendeter Zugabe wurde 2 Stunden bei einer Temperatur zwischen 0 °C und 5 °C und 2 Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt. Der intermediäre Farbstoff der Formel (XXVI) wurde nicht isoliert und direkt mit Natronlauge bei einer Temperatur von 90 °C und einem pH-Wert zwischen 11.0 und 12.0 hydrolysiert. Nach beendeter Hydrolyse wurde der pH-Wert mit Essigsäure auf 7.0 abgesenkt und der ausgefallene 15 Farbstoff abgenutscht. Der Rohfarbstoff wurde mit 300 ml einer wässrigen Lösung (60 %) von Ethanol gereinigt. Nach Trocknung des Farbstoffs erhielt man 39.2 g des Farbstoffs der Formel (XXIII).

20



25

30

35

(XXIII)

40

Herstellung des Trisazofarbstoffs (10)

[0045] Zu einem homogenen Gemisch von 9.9 g (10 mMol) des Farbstoffs der Formel (XXIII) in 150 ml einer Mischung von Wasser und N-Methylpyrrolidon (2 : 1) bei einer Innentemperatur zwischen 0 °C und 5 °C wurden während 30 Minuten 15 mMol der Diazosuspension B zugegeben und der pH-Wert durch gleichzeitiges Zudosieren von Natronlauge (20 %) zwischen 5.0 und 7.0 gehalten. Nach beendeter Zugabe wurde 2 Stunden bei einer Temperatur zwischen 0 °C und 5 °C und 2 Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt. Dann wurde die dunkle Lösung klarfiltriert und das Filtrat am Rotavapor aufkonzentriert. Der Farbstoff wurde dann durch Zugabe von Methanol ausgefällt und abfiltriert. Der Rohfarbstoff wurde mit 60 ml einer wässrigen Lösung (80 %) von Ethanol gereinigt. Nach Trocknung erhielt man 10 g des Triazofarbstoffs 10 in Form seines Natriumsalzes.

[0046] Auf ähnliche Art und Weise können durch die Wahl geeigneter Ausgangsmaterialien die erfindungsgemäßen Trisazofarbstoffe 11 bis 26 hergestellt werden.

[0047] Die Trisazofarbstoffe (31) bis (34) können nach dem Verfahren hergestellt werden, das in der Patentanmeldung EP 10187827.0 beschrieben worden ist.

55

Herstellungsbeispiel für Tinten

[0048] Die vorliegende Erfindung wird, soweit sie sich auf Tinten bezieht, durch die folgenden Beispiele beschrieben,

in denen erfundungsgemäss Trisazofarbstoffe aus der Tabelle 1 und Trisazofarbstoffe des Standes der Technik eingesetzt werden. 100 g jeder Tinte wurden hergestellt, indem die benötigte Menge Farbstoff (2 - 9 g), Glycerin (5 g), Ethylenglykol (5 g), Tergitol 15-S-7 (erhältlich bei Union Carbide Co., Houston, USA) (0.5 g) und eine Biocid-Lösung (Mergal K 10N, erhältlich bei Riedel-de-Haän, Seelze, Deutschland) (0.2 g) zusammen mit Wasser etwa 1 Stunde unter 5 Röhren auf eine Temperatur von 50° C erwärmt wurden. Die erhaltene Lösung wurde auf eine Temperatur von 20° C abgekühlt und ihr pH-Wert auf 7.5 eingestellt. Anschliessend wurde die Lösung durch ein Millipore®-Filter mit 0.5 µm Porendurchmesser abfiltriert. Die Farbstoffmenge wurde so gewählt, dass die optische Dichte des bedruckten Bildes für alle Farbstoffe möglichst gleich war.

10 Anwendungsbeispiele von Tinten

[0049] Die hergestellten Tinten wurden anschliessend mit Hilfe eines Tintenstrahldruckers des Typs Pixma iP4000 von Canon auf die folgenden Aufnahmematerialien aufgebracht

- 15 1) ILFORD Premium Plus Instant Dry Glossy Photo RC Paper (nanoporöses Aufzeichnungsmaterial auf Basis von Siliziumdioxid, erhältlich bei ILFORD Imaging Switzerland GmbH, Freiburg, Schweiz)
und
20 2) ILFORD Galerie Smooth Gloss Paper (nanoporöses Aufzeichnungsmaterial auf Basis von Aluminiumoxid/hydroxid, erhältlich bei ILFORD Imaging Switzerland GmbH, Freiburg, Schweiz)

Prüfungen

(A) Lichtechntheit

25 **[0050]** Die bedruckten Muster werden in einem Weather-Ometer® Ci35A (erhältlich bei Atlas Material Testing Technology, Chicago, USA) mit einer 6500 W Xenon Lampe bei einer Temperatur von 20° C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % so lange bestrahlt, bis 20 Megaluxstunden erreicht wurden. Der Dichteverlust wurde mit einem Spektrophotometer Spectrolino® gemessen. Der prozentuale Dichteverlust ausgehend von der ursprünglichen Dichte ist ein Mass 30 für die Lichtechntheit der Farbstoffe auf dem bedruckten Aufzeichnungsmaterial.

(B) Farbkoordinaten

35 **[0051]** Die L*a*b*-Werte wurden auf bedruckten Mustern mit Hilfe eines Spektrometers Gretag SPM 100, erhältlich bei Gretag AG, Regensdorf, Schweiz, gemessen.

(C) Ozonbeständigkeit

40 **[0052]** Quadratische Farbfelder mit einer Fläche von 1 cm² wurden auf die beiden Aufzeichnungsmaterialien gedruckt. Die bedruckten Muster werden 24 Stunden bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 60 % getrocknet. Darauf werden an den bedruckten Mustern die optische Dichte der quadratischen Farbfelder mit einem Densitometer Spectrolino® der Firma Gretag Macbeth, Regensdorf, Schweiz gemessen. Anschliessend werden die bedruckten Muster in einer Ozonkammer, Modell 903, der Firma Satra/Hampden, Grossbritannien, bei einer Temperatur von 30° C, einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % und einer Ozonkonzentration von 1 ppm bei einer Geschwindigkeit der zirkulierenden, ozonhaltigen Luft von 13 mm/s während einer bestimmten Zeit gelagert. Nach abgeschlossener Lagerung werden die Muster erneut ausgemessen. Die Dichteunterschiede in Prozenten vor und nach der Lagerung sind ein Mass für das Ausmass 45 des Farbstoffverlustes durch die Einwirkung des Ozons.

Ergebnisse

50 **[0053]** Die Dichteverluste bei einer Bestrahlung mit 20 Megaluxstunden sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Farbstoff Nr.	Prozentualer Dichteverlust Aufzeichnungsmaterial 1	Prozentualer Dichteverlust Aufzeichnungsmaterial 2
10	8.7	18.8

(fortgesetzt)

Farbstoff Nr.	Prozentualer Dichteverlust Aufzeichnungsmaterial 1	Prozentualer Dichteverlust Aufzeichnungsmaterial 2
5 11	7.2	24.3
12	13.1	25.0
13	7.2	24.3
10 14	13.0	32.8
15	15.9	35.6

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Farbstoff Nr.	Prozentualer Dichteverlust Aufzeichnungsmaterial 1	Prozentualer Dichteverlust Aufzeichnungsmaterial 2
16	7.9	26.8
17	16.3	39.2
18	15.1	29.7
19	17.8	39.4
20 20	13.3	31.9
21	17.0	35.6
31	15.7	30.5
(I)	19.7	34.0
(II)	39.4	62.0

[0054] Ein Vergleich der gemessenen Farbstoffverluste von bedruckten Mustern in Tabelle 2 zeigt klar, dass die erfindungsgemässen Trisazoschwarzfarbstoffe im Vergleich zu den Trisazoschwarzfarbstoffen (I) und (II) des Standes der Technik eine wesentlich besser Lichtbeständigkeiten zeigen. Das heisst, dass im Tintenstrahldruck hergestellte schwarze Abbildungen mit den erfindungsgemässen Trisazoschwarzfarbstoffen auch unter Lichteinfluss viel weniger verblassen als schwarze Bilder, welche die bisher bekannten Trisazoschwarzfarbstoffe des Standes der Technik enthalten.

[0055] Die L*a*b*-Werte (Lichtart D₆₅) sind in Tabelle 3 für die erfindungsgemässen und für die Trisazoschwarzfarbstoffe (I) und (II) des Standes der Technik zusammengestellt.

Tabelle 3

Farbstoff Nr.	L*a*b*-Wert Aufzeichnungsmaterial 1	L*a*b*-Wert Aufzeichnungsmaterial 2
45 10	15.4 / 4.5 / -1.9	11.9 / 4.9 / -2.3
11	7.8 / 5.7 / -7.4	7.2 / 4.5 / -8.0
12	10.8 / 6.4 / -9.6	9.8 / 11.9 / -3.0
13	7.8 / 5.7 / -7.4	7.2 / 4.5 / -8.0
50 14	6.3 / 1.6 / -5.8	6.3 / 1.7 / -6.2
15	8.9 / 2.4 / -5.6	7.8 / 2.8 / -6.9
16	8.1 / 3.4 / -5.8	8.6 / 3.4 / -7.1
55 17	17.0 / 10.8 / -6.5	8.2 / 7.4 / -7.7
18	10.2 / 4.7 / -6.6	8.3 / 4.6 / -8.1
19	7.5 / 3.6 / -8.3	7.3 / 2.3 / -7.3

(fortgesetzt)

	Farbstoff Nr.	L*a*b*-Wert Aufzeichnungsmaterial 1	L*a*b*-Wert Aufzeichnungsmaterial 2
5	20	9.3 / 6.3 / -7.7	8.0 / 5.5 / -8.1
	21	12.0 / 6.5 / -6.5	10.6 / 5.6 / -7.3
	31	10.4 / 6.4 / -5.7	9.6 / 5.4 / -6.0
	33	13.7 / 5.1 / -4.8	
10	(I)	9.1 / 9.2 / -21.5	8.6 / 7.8 / -18.1
	(II)	18.9 / 4.3 / -31.7	21.0/11.4/-27.0

[0056] Ein Vergleich der gemessenen L*a*b*-Werte in Tabelle 3, in denen die Tinten die erfindungsgemässen Trisazofarbstoffe aus Tabelle 1 enthalten, zeigt klar, dass Bildstellen mit den Tinten, welche die erfindungsgemässen Trisazofarbstoffen enthalten, kleinere b*-Werte aufweisen als Bildstellen mit den Tinten, welche die Trisazofarbstoffe (I) und (II) des Standes der Technik enthalten. Die erfindungsgemässen schwarzen Trisazofarbstoffe sind deshalb im Tintenstrahldruckverfahren besonderst geeignet, weil sie eine neutralere Schwarzwiedergaben ermöglichen.

[0057] Die bestimmten Werte für die Farbstoffverluste bei einem Tintenauftrag von 80 % durch die Ozoneinwirkung auf den Aufzeichnungsmaterialen 1) und 2) nach 96 Stunden Exposition an ozonhaltiger Luft sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

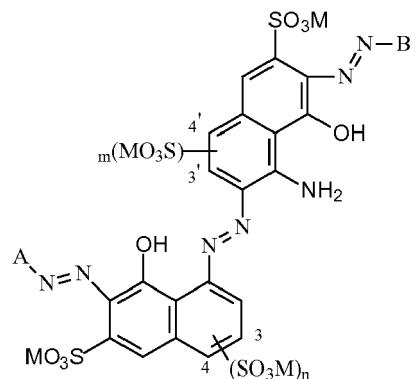
	Farbstoff Nr.	Prozentualer Dichteverlust Aufzeichnungsmaterial 1	Prozentualer Dichteverlust Aufzeichnungsmaterial 2
25	10	13.9	23.8
	11	11.4	17.3
	12	32.0	48.3
	13	13.8	25.0
30	14	15.0	28.2
	15	18.3	31.5
	16	13.6	22.7
	17	20.7	34.5
35	18	18.0	31.3
	19	18.7	26.4
	20	13.3	31.9
	21	35.2	43.8
40	31	28.4	34.0
	(I)	14.2	17.1
	(II)	48.5	48.2

[0058] Ein Vergleich der gemessenen Ozonbeständigkeiten in Tabelle 4, in denen die Tinten die erfindungsgemässen Trisazofarbstoffe aus Tabelle 2 enthalten, zeigt klar, dass die erfindungsgemässen Trisazofarbstoffe eine bessere Ozonbeständigkeit haben als der Trisazofarbstoff (II) des Standes der Technik.

Patentansprüche

55 1. Trisazofarbstoffe der allgemeinen Formel (III)

5



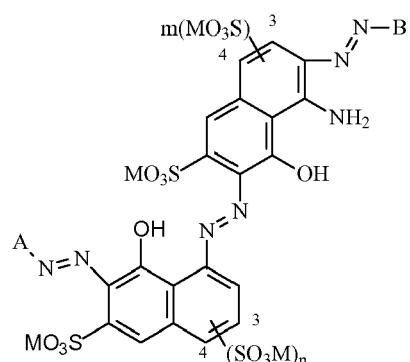
10

15

20

und der allgemeinen Formel (IV)

25



30

35

40

worin

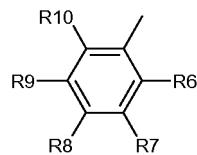
45

M für ein Wasserstoffatom, ein Metallkation oder ein Ammoniumkation, welches gegebenenfalls eine oder mehrere unsubstituierte oder substituierte Alkylreste oder Hydroxyalkoxylalkylreste mit jeweils 1 bis 18 Kohlenstoffatomen aufweist, steht;
 m, n unabhängig voneinander den Wert 0 oder 1 annehmen;
 A entweder für einen Rest der allgemeinen Formel (V)

50

55

5



10

(V)

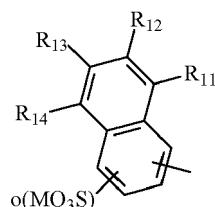
worin

15 $R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}$ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine SO_3M -Gruppe, eine NO_2 -Gruppe, eine $COOM$ -Gruppe, eine CN -Gruppe, ein Halogenatom, einen Esterrest, einen Alkylrest oder Alkoxyrest mit je 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für einen unsubstituierten oder substituierten Amidrest oder Sulfonamidrest mit je bis zu 12 Kohlenstoffatomen, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus $COOM$, OH , OCH_3 , NH_2 , Cl , $COOCH_3$ und $COOCH_2CH_3$ ausgewählt werden, stehen; $_3$ ausgewählt werden, stehen;

20

oder für einen Rest der allgemeinen Formel (VI)

25



30

(VI)

35

worin

o den Wert 0 oder 1 annimmt und

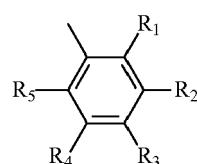
40 $R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}$ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine SO_3M -Gruppe, eine NO_2 -Gruppe, eine $COOM$ -Gruppe, ein Halogenatom, einen Esterrest, einen Alkoxyrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für einen unsubstituierten oder substituierten Amidrest oder Sulfonamid-Rest mit je bis zu 12 Kohlenstoffatomen, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus $COOM$, OH , OCH_3 , NH_2 , Cl , $COOCH_3$ und $COOCH_2CH_3$ ausgewählt werden, stehen

und

45

B entweder für einen Rest der allgemeinen Formel (VII)

50



55

(VII)

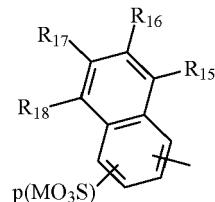
worin

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine SO₃M-Gruppe, eine NO₂-Gruppe, eine COOM-Gruppe, eine CN-Gruppe, ein Halogenatom, einen Esterrest, einen Alkylrest oder Alkoxyrest mit je 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für einen unsubstituierten oder substituierten Amidrest oder Sulfonamidrest mit je bis zu 12 Kohlenstoffatomen, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus COOM, OH, OCH₃, NH₂, Cl, COOCH₃ und COOCH₂CH₃ ausgewählt werden, stehen;

oder für einen Rest der allgemeinen Formel (VIII)

10

15



20

(VI)

worin

25 p den Wert 0 oder 1 annimmt
und
R₁₅, R₁₆, R₁₇, R₁₈ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine SO₃M-Gruppe, eine NO₂-Gruppe, eine COOM-Gruppe, ein Halogenatom, einen Esterrest, einen Alkoxyrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für einen unsubstituierten oder substituierten Amidrest oder Sulfonamid-Rest mit je bis zu 12 Kohlenstoffatomen, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus COOM, OH, OCH₃, NH₂, Cl, COOCH₃ und COOCH₂CH₃ ausgewählt werden, stehen.

2. Trisazofarbstoffe der allgemeinen Formeln (III) und (IV) gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

35 M, o und p die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben,
R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine SO₃M-Gruppe, eine NO₂-Gruppe, eine COOM-Gruppe, eine CN-Gruppe, ein Halogenatom, einen Esterrest, einen Alkylrest oder Alkoxyrest mit je 1 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen;
R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine SO₃M-Gruppe, eine NO₂-Gruppe, eine COOM-Gruppe, eine CN-Gruppe, ein Halogenatom, einen Esterrest, einen Alkylrest oder Alkoxyrest mit je 1 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen;
R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine SO₃M-Gruppe oder eine COOM-Gruppe stehen;
R₁₅, R₁₆, R₁₇, R₁₈ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine SO₃M-Gruppe oder eine COOM-Gruppe stehen;
und
m, n je den Wert 1 annehmen

3. Trisazofarbstoffe der allgemeinen Formeln (III) und (IV) gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

50 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₁₇, R₁₈, M, o und p die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben;
m, n je den Wert 1 annehmen
und
die Sulfonsäuregruppen in den Positionen 4 und 4' stehen.

4. Trisazofarbstoffe der allgemeinen Formeln (III) und (IV) gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

M, o und p die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben;

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₁₇ und R₁₈ die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 2 haben;

m, n je den Wert 1 annehmen

5 und

die Sulfonsäuregruppen in den Positionen 4 und 4' stehen.

5. Trisazofarbstoffe der allgemeinen Formeln (III) und (IV) gemäss den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass**

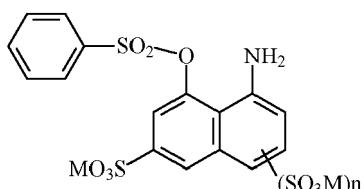
10 A ein Rest der allgemeinen Formel (VI) ist und B ein Rest der allgemeinen Formel (VIII).

6. Trisazofarbstoffe der allgemeinen Formeln (III) und (IV) gemäss gemäss den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass**

15 die Substituenten A und B identisch sind.

7. Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Trisazofarbstoffe der allgemeinen Formel (IV) gemäss Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Amin der allgemeinen Formel (X),

20



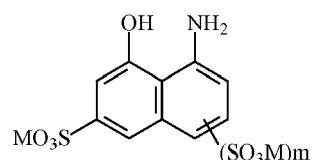
25

(X)

30

worin n und M die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben,
diazotiert und anschliessend mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (XI),

35



40

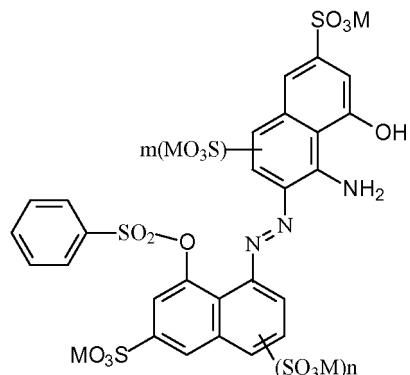
(XI)

45

worin m und M die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben,
bei einem sauren pH-Wert zwischen etwa 1.0 und 3.0 gekuppelt wird, dass der intermediäre Farbstoff der allgemeinen Formel (XII) gebildet wird,

55

5



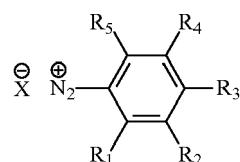
10

15

(XII)

der intermediäre Farbstoff der allgemeinen Formel (XII) weiter mit einer Diazoverbindung der allgemeinen Formel (XIII)

25



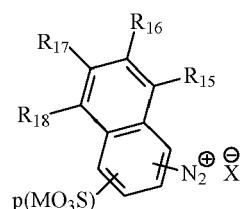
30

(XIII)

worin R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben und X das Anion der bei der Diazotierung verwendeten Säure ist,
oder der allgemeinen Formel (XIV)

40

45

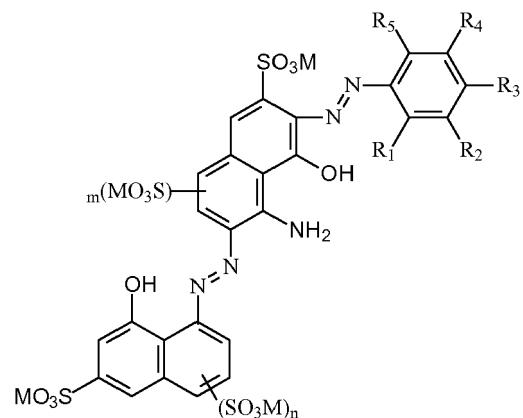


50

(XIV)

worin R₁₅, R₁₆, R₁₇, R₁₈ und p die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben und X das Anion der bei der Diazotierung verwendeten Säure ist,
bei einem leicht basischen pH-Wert zwischen etwa 7.0 und 9.0 gekuppelt und anschliessend basisch hydrolysiert wird unter Bildung der intermediären Farbstoffe der allgemeinen Formel (XV)

5



(XV)

20

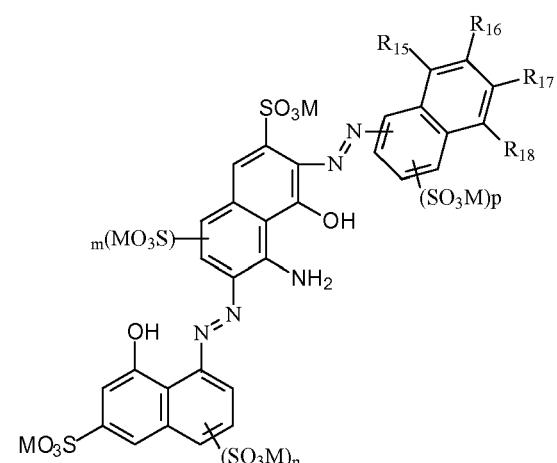
oder der allgemeinen Formel (XVI)

25

30

35

40

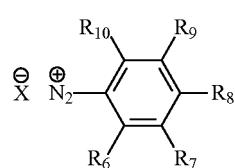


(XVI)

45

welche dann weiter mit einer Diazoverbindung der allgemeinen Formel (XVII)

50



55

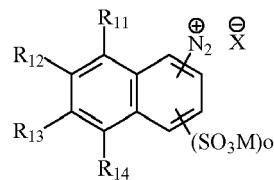
(XVII)

EP 2 468 822 A1

worin R₆, R₇, R₈, R₉ und R₁₀ die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben und X das Anion der bei der Diazotierung verwendeten Säure ist,
oder der allgemeinen Formel (XVIII)

5

10



15

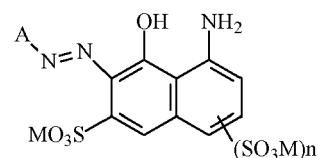
(XVIII)

worin o, R₁₁, R₁₂, R₁₃ und R₁₄ die gleiche Bedeutung wie vorher angegeben haben und X das Anion der bei der Diazotierung verwendeten Säure ist,
bei einem etwa neutralen pH-Wert zwischen etwa 5.0 und 9.0 gekuppelt wird.

8. Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Trisazofarbstoffe der allgemeinen Formel (V) gemäss Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass**

25 ein Amin der allgemeinen Formel (XIX)

30

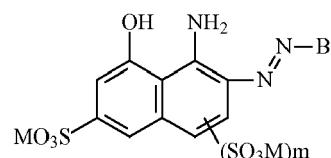


35

(XIX)

worin M, A und n die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben,
40 diazotiert und anschliessend mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (XX)

45



50

(XX)

worin M, B und m die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben,
55 bei einem leicht basischen pH-Wert zwischen etwa 7.0 und 9.0 gekuppelt wird.

9. Verwendung der Trisazofarbstoffe nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 zum Aufzeichnen von Schrift und Bildern auf einem Aufzeichnungsmaterial, beschichtetem oder unbeschichtetem Papier, zum Färben und Be-

EP 2 468 822 A1

drucken von natürlichen oder synthetischen Fasermaterialen, nanoporösen Aufzeichnungsmaterialien, Leder und Aluminium.

- 5 **10.** Flüssige Farbstoffpräparationen, welche mindestens einen Trisazofarbstoff oder eine Mischung von Trisazofarb-
stoffen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 enthalten.
- 10 **11.** Tinten für den Tintenstrahldruck und für Schreibutensilien, welche mindestens einen Trisazofarbstoff oder eine
Mischung von Trisazofarbstoffen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 enthalten.
- 15 **12.** Tinten für den Tintenstrahldruck und für Schreibutensilien, welche neben mindestens einem Trisazofarbstoff oder
einer Mischung von Trisazofarbstoffen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, einen oder mehrere
weitere Farbstoffe enthalten

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 10 19 6679

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A,D	EP 1 693 422 A1 (NIPPON KAYAKU KK [JP]) 23. August 2006 (2006-08-23) * Tabellen 2-5 * * Seite 21; Verbindung (19) * * Ansprüche 1-14 * -----	1-12	INV. C09B33/22 C09D11/00
A	EP 1 777 273 A1 (FUJIFILM CORP [JP]) 25. April 2007 (2007-04-25) * Verbindungen (L-6), (L-6a), (L-10) * * Absätze [0096] - [0100]; Verbindungen (p-1)-(p-10) * * Anspruch 8 *	1-12	
A	US 2 220 396 A (CROSSLEY MOSES L ET AL) 5. November 1940 (1940-11-05) * Beispiele 2,5,6 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C09B C09D
1	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
1	Recherchenort München	Abschlußdatum der Recherche 27. Juni 2011	Prüfer Constantinescu, R
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X	von besonderer Bedeutung allein betrachtet		
Y	von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		
A	technologischer Hintergrund		
O	nichtschriftliche Offenbarung		
P	Zwischenliteratur		

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 10 19 6679

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

27-06-2011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1693422	A1	23-08-2006	CA WO JP KR US	2549159 A1 2005054374 A1 4502274 B2 20060123383 A 2007107628 A1		16-06-2005 16-06-2005 14-07-2010 01-12-2006 17-05-2007
EP 1777273	A1	25-04-2007	AT US	407985 T 2007109376 A1		15-09-2008 17-05-2007
US 2220396	A	05-11-1940		KEINE		

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2005054 A [0005] [0006]
- JP 2005000220 A [0007]
- EP 0755984 A [0036]
- EP 1219682 A [0036]
- WO 9624635 A [0036]
- WO 9624636 A [0036]
- US 4626284 A [0037]
- GB 2289473 A [0037]
- EP 0176195 A [0037]
- EP 0415581 A [0037]
- EP 0425150 A [0037]
- EP 0597672 A [0037]
- EP 1693422 A [0039]
- EP 10187827 A [0047]